

钠钴氧超导体的核磁共振研究

杨杰¹ 郑国庆^{1,2,†}

(1 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100190)

(2 冈山大学物理系 日本)

摘要 文章介绍了利用核磁共振法对含水钠钴氧超导体研究的结果. 实验表明, 钠钴氧超导体的能隙函数存在线状节点, 自旋单态配对. 反铁磁自旋关联对超导的发生起重要作用. 加水的主要效应是除了增加结晶结构的二维性外, 还引发了反铁磁自旋关联.

关键词 核磁共振, 钠钴氧超导体, 能隙对称性, 反铁磁自旋关联

Nuclear magnetic resonance studies of the hydrated cobalt oxide superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$

YANG Jie¹ ZHENG Guo-Qing^{1,2,†}

(1 *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(2 *Department of Physics, Okayama University, Okayama, Japan*)

Abstract Nuclear magnetic resonance studies of the hydrated cobalt oxide superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ are reviewed. The results indicate that line nodes are present in the gap function, and that the Cooper pairs are in the spin-singlet state. The antiferromagnetic spin correlations are found to play an important role in producing the superconductivity. The main effect of water intercalation is to produce antiferromagnetic spin correlations in addition to making the system more two-dimensional.

Keywords nuclear magnetic resonance, hydrated cobalt oxide superconductor, symmetry of the gap function, antiferromagnetic spin correlations

1 从青花瓷到超导体

过渡金属氧化物的研究是近年来凝聚态物理研究的前沿领域, 人们在这些化合物中发现了许多新奇的物理现象, 例如铜氧化物中的高温超导, 锰氧化物中的巨磁阻效应, 铬化合物中的自旋密度波等. 这些过渡金属氧化物系统往往具有复杂的电子相图, 其成分或电子结构的微小变化就会引起材料性质的剧烈改变. 这是因为在这些化合物中, 电子之间的库仑相互作用很强, 而且电荷、自旋、轨道和晶格自由度之间也有复杂的关联性. 单电子近似在这些材料中已经不再适用了, 它们通常被称为强关联系统.

过渡金属钴的氧化物也是一个被广泛研究的强关联系统. 特别是, 2003 年日本国立物质材料研究机构(NIMS)的 Takada 等人发现了一种新的超导体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$, 引起了人们的广泛关注^[1]. 该超导体具有层状晶体结构, 由 $\text{Na-H}_2\text{O}$ 层和六角结构的 CoO_2 层交错组成, 如图 1(a) 所示. 在此之前, 不加水的 Na_xCoO_2 作为热电材料已吸引了很多人的兴趣. 它随着钠含量的变化, 显示出丰富的物理内容, 会经历不同的有序态, 其电子相图如图 1(b) 所示^[2]. 该系统在钠含量 x 大于 0.75 时具有长程磁有序; x 在 0.5 和 0.75 之间时称为居里-外斯金

2010-08-09 收到

† 通讯联系人. Email: gqzheng@iphy. ac. cn

属, 即其导电性有金属行为, 但磁性满足居里-外斯定律, 同时, 其高温的热电势也比通常的金属大很多; 在 $x=0.5$ 附近, 则表现为电荷有序的绝缘体; 当 x 小于 0.5 时, 系统又进入顺磁金属状态^[3, 4]. 而超导只是钠钴氧化物性的一小部分. 当 Na 的掺杂量 x 大约在 0.25—0.35 之间, 并且晶格中插入水分子时, 样品超导, 超导转变温度 (T_c) 可以达到 4.8K.

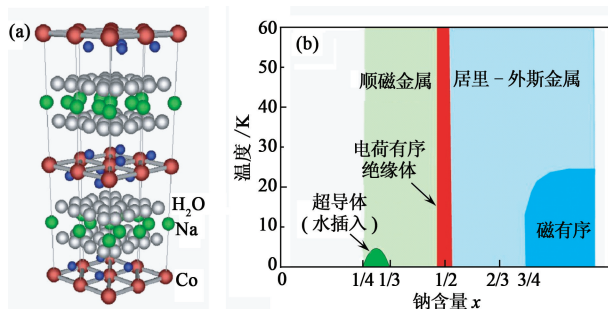


图 1 Na_xCoO_2 的晶体结构和电子相图

有趣的是, 配制 Na_xCoO_2 的出发材料钴氧化物就是用于产生青花瓷釉彩的主要材料. 名扬中外的青花瓷的烧制技术和绘画装饰艺术在明朝时就已达到了一个巅峰. 600 年前, 作为郑和舰队宝船的“乘客”之一, 青花瓷走向了世界, 进入了各国帝王将相的日常生活. 在那以后的几个世纪中, 青花瓷一直深受西方贵族豪门的“青”味, 成为他们追求时尚、彰显奢华的标志. 其实, 青花瓷的大量生产在元代就已经开始了. 当今, 约有 300 件元代青花瓷器传世, 土耳其的托普卡比宫的藏量最多, 达 41 件. 图 2 是珍藏在伦敦大学大维德 (David) 中国美术馆的青花龙凤纹象耳瓷瓶, 它产于元至正十一年 (1351 年) 四月, 为最古老的传世元代青花之一^[5]. 其浓艳的青花釉彩就是钴氧化物在高温经过还原反应后产生的. 因为当时的钴氧化物主要由伊朗等中东地区进口, 所以后来西方人所说的 cobalt blue 在中国的原始名字叫“回青”.

本文介绍用核磁共振 (nuclear magnetic resonance) 实验手段研究钠钴氧超导体的一些结果. 我们将讨论超导态中电子配对的对称性, 正常态中的自旋关联, 以及掺水的效应. 为了方便读者了解钠钴氧超导体的全体图像, 文中的内容没有按研究的时间顺序排列, 而是做了适当的调整.

2 结晶场与 Co 的自旋态

钠钴氧超导体与铜氧化物超导体在晶体结构上



图 2 元至正十一年 (1351 年) 景德镇出品的龙凤纹象耳瓶. 其浓艳的青花釉彩就是钴氧化物在高温经过还原反应后产生的 (见网刊彩图)

有相似之处, 即二者都是层状结构. 在 CoO_2 八面体晶格场中, Co 离子的 3d 轨道劈裂, 形成能量较高的 e_g 和能量较低的 t_{2g} 轨道. 密度泛函 (local density approximation, LDA) 计算表明^[6, 7], t_{2g} 轨道进一步劈裂成 a_{1g} 和两重简并的 e'_g , 能级分裂的能量关系如图 3 所示. 按照单带模型的观点, Na_xCoO_2 当 $x=0$ 时, Co^{4+} 的 5 个 d 电子中 4 个占据低能量的 e'_g 能级, 有一个未成对电子占据 a_{1g} 轨道, 自旋 $s=1/2$; Na 掺杂引入的电子继续填入 a_{1g} 轨道, 直到变为 NaCoO_2 , 离子价态变成 Co^{3+} ($s=0$)^[8, 9]. 这使得人们推测: 钠钴氧超导体的母体 CoO_2 可能是电子自旋为 1/2 的莫特绝缘体^[8, 9].

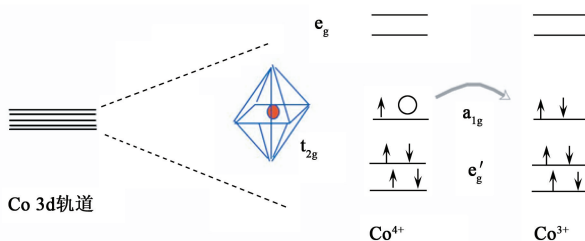


图 3 Co 离子在晶格场中 3d 轨道的劈裂

为了验证上述观点, 对母体 CoO_2 的性质研究是十分有必要的. 但是由于化学制备上的困难, 不单是纯相的母体 CoO_2 难制备, 低钠掺杂量 ($x \leq 0.25$) 的 Na_xCoO_2 样品也很难得到, 只是到了最近, 人们才由 Li_xCoO_2 得到 CoO_2 的样品. NMR 和 NQR 实验结果表明^[10], Li_xCoO_2 ($x \rightarrow 0$) 确实是关联体系. 但是实验发现, 纯的 CoO_2 不是莫特绝缘体. 不过, 这是因为 CoO_2 不能保持 Na_xCoO_2 的晶体结构, CoO_2 结构中间没有夹层. 当 Na_xCoO_2 的 CoO_2 层之间的夹层彻底消失时, 晶体的空间群由 $R-3m$ 变为 $P-3m1$, 结构的二维性随之消失, 转而呈现三维特性.

3 掺杂浓度与核四极共振频率

钠钴氧超导体是一种掺杂超导体,超导转变温度(T_c)等物理性质会随钠掺杂量而变化,因此,准确的考察掺杂量以及由掺杂导致的电子结构变化是很有意义的.下面介绍用核四极共振频率研究掺杂浓度的工作^[11].

原子核不是点电荷,不但有自旋和磁矩,而且核自旋 $I > 1/2$ 的原子核,由于电荷分布不是球对称的,还具有电四极矩 Q .同时,如果电子轨道波函数对原子核不对称,就会在核位置处产生电场梯度 $\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2}$ ($\alpha = x, y, z$).核电四极矩与电场梯度相互作用会导致能级分裂,外加频率适当的射频磁场可以导致能级之间的跃迁,产生共振吸收,这就是核四极共振(nuclear quadrupole resonance, NQR). NQR 是在无外加静磁场情况下进行的,这对于超导研究来说是一个很大的优点(见第4节). NQR 共振频率包含有局部电荷分布的信息,可用来判断掺杂浓度的变化.

电四极矩与电场梯度的相互作用可以写为

$$H_Q = \frac{h\nu_z}{6}(3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2)) \quad ,$$

$$\nu_Q \equiv \nu_z \equiv \frac{3}{2I(2I-1)h} e^2 Q \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad ,$$

其中 $\eta = |\nu_x - \nu_y|/\nu_z$ 是核四极共振频率的非对称参量.图4(a)展示了一个典型样品 $\text{Na}_{0.28}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 的核四极共振谱,因为 ^{59}Co 核自旋 $I = 7/2$,所以图中三条谱峰分别来自核自旋能级 $\pm 1/2$ 与 $\pm 3/2$, $\pm 3/2$ 与 $\pm 5/2$, $\pm 5/2$ 与 $\pm 7/2$ 之间的共振跃迁.图4(b)是钠含量与核四极共振频率的关系,随着钠含量的减小,核四极共振频率逐渐增加,直到 $x = 0.28$ 之后不再变化. ν_Q 的变化说明钠掺杂引入了电子,改变了载流子浓度,可以认为掺杂使 Co 的 $3d$ 轨道电子组态发生了变化,引入的电子逐渐填满 Co 空着的 $3d$ 轨道中能量最低的 a_{1g} 轨道. $x < 0.28$, 载流子浓度不再变化了.这说明虽然改变 Na 的含量,但实际上并没有使电子进入 a_{1g} 轨道.

4 超导态性质

对于一个超导体,能隙的对称性和库珀对的自旋对称性是人们最关心的问题之一.在钠钴氧超导体发现之后,理论上提出了许多可能的对称性,如 s 波(全打开的能隙), p 波(部分打开的能隙), $d + id$

波(全打开的能隙)等等^[12-15]. NMR 和 NQR 实验通过测量核自旋晶格弛豫率($1/T_1$),能判断能隙函数的对称性, NMR 测量的奈特位移(K)则是实验中判断自旋配对对称性的唯一手段.

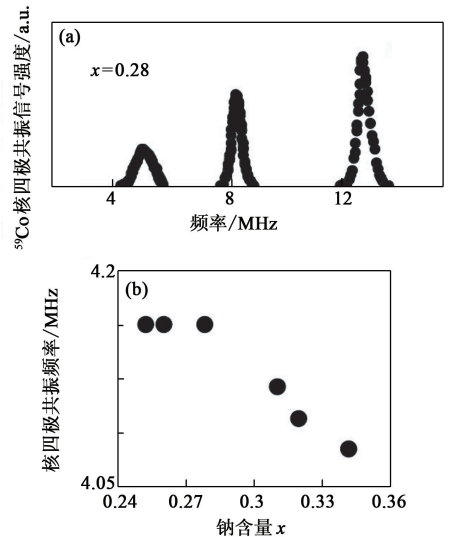


图4 (a)多晶 $\text{Na}_{0.28}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 样品的 NQR 谱; (b)核四极共振频率 ν_Q 随 Na 含量的变化

超导态下的弛豫率 $1/T_{1s}$ 表达式如下:

$$\frac{T_{1N}}{T_{1s}} = \frac{2}{k_B T} \iint (1 + \frac{\Delta^2}{EE'}) N_s(E) N_s(E') f(E) [1 - f(E')] \delta(E - E') dE dE' \quad ,$$

式中 $1/T_{1N}$ 表示正常态的弛豫率, Δ 表示超导能隙, $N_s(E)$ 表示超导态密度, $f(E)$ 表示费米分布函数, $C = 1 + \frac{\Delta^2}{EE'}$ 称为相干因子. 在 s 波超导体中,超导态密度在 $E = \Delta$ 处发散,并且相干因子也大,造成弛豫率在 T_c 以下形成“相干峰”,并且低温时是温度的指数函数.而对于能隙有节点(node)的 d 波超导体,超导能隙 Δ 在节点左右处改变符号,相干因子变成常数,态密度的发散也不严重,所以弛豫率曲线没有“相干峰”,低温时,弛豫率与温度的3次方成正比.

在固体中,原子核周围的电子因为轨道磁矩和自旋磁矩,会在原子核处产生附加的磁场,这个额外的场附加在外加静磁场之上,会导致核的共振频率发生移动,这个频率的移动比率称之为奈特位移 K . 奈特位移 $K = K_{orb} + K_s$, 其中

$$K_{orb} = A_{orb} \chi_{orb} \quad ,$$

$$K_s(T) = A_{hf} \chi_s(T) \quad .$$

K_{orb} 源自电子的轨道磁化率(χ_{orb}),不随温度而变化, K_s 源自电子的自旋磁化率(χ_s), A_{hf} 称为超精细

耦合常数. 在超导体中, 库珀对的电子自旋有自旋单态和自旋三重态两种配对方式. 如果是自旋单态, 当进入超导时, 两个自旋方向相反的电子配对, 自旋磁化率将会随温度降到 0, 这在奈特位移测量上表现为随温度下降; 而如果是自旋三态配对, 奈特位移不随温度变化.

图 5 为 $\text{Na}_{0.26}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 样品的 ^{59}Co 自旋晶格弛豫率随温度的变化关系. 我们可以看到, 超导转变温度 4.6K 处, 没有相干峰出现, 并且 $1/T_1$ 在 T_c 以下直到很低温度 ($T_c/6$) 的范围内, 与温度成 3 次方的幂函数关系. 这个结果表明能隙函数中存在节点^[11].

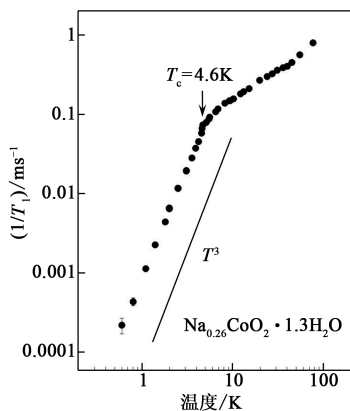


图 5 $\text{Na}_{0.26}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 样品 ^{59}Co 自旋晶格弛豫率随温度的变化关系

图 6 是对单晶 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 样品 (其超导转变温度为 4.25K, 名义钠含量 $x=0.42$) 奈特位移的测量结果. 图中 K_a, K_c 分别指外加磁场方向沿着晶体 a 轴, c 轴方向时的奈特位移. 从图中可以看出, 随着温度的降低, K_a, K_c 逐渐减小, 当温度降到 100K 时趋于稳定, 直到 T_c 都没有很大变化. 在 T_c 以下, K_a, K_c 都随温度减小, 低温放大的数据显示在图 7 中. 因为轨道部分对奈特位移的贡献不随温度而变化, 所以 K_a, K_c 随温度减小表明自旋磁化率随温度下降, 结果显示库珀对是自旋单态配对^[16].

以上结果说明, 钠钴氧超导体的配对对称性与 d 波 ($d_{x^2-y^2}$ 或 d_{xy}) 吻合. 在最近的理论工作中, 人们证实这种 d 波超导态可以稳定地存在于钠钴氧超导体中^[17, 18].

5 反铁磁自旋涨落及其随掺杂浓度和压力的变化

无论是金属还是绝缘体, 核自旋晶格弛豫率都

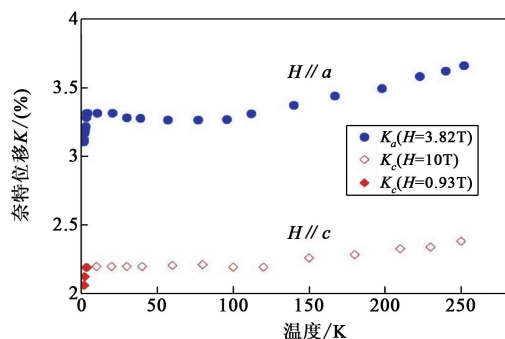


图 6 单晶样品 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 沿 a 方向和 c 方向的奈特位移随温度的变化关系

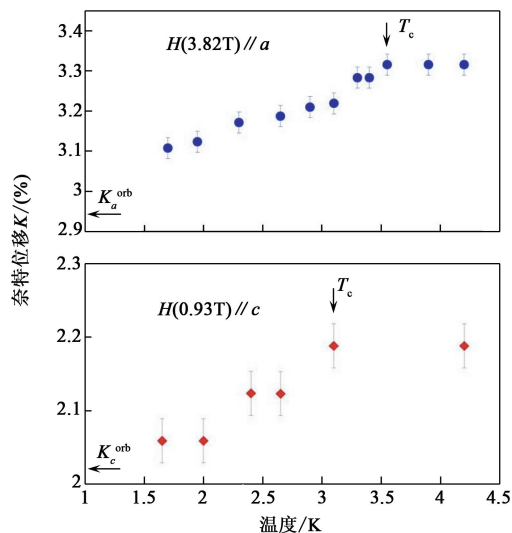


图 7 T_c 以下单晶样品 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 奈特位移随温度的变化关系

可用下式表达^[19]

$$\frac{1}{T_1 T} = \frac{\gamma_N^2 k_B}{2\mu_B^2} \sum_q A_q^2 \frac{\text{Im}\chi(q, \omega_N)}{\omega_N} \Big|_{\omega_N \rightarrow 0},$$

其中 $\text{Im}\chi(q, \omega_N)$ 表示动态磁化率的虚部, A_q 是核自旋与电子自旋之间的超精细耦合常数, Σ 表示对所有的波矢积分, γ_N 是核的旋磁比. 在正常金属中, 上式可以简化为 $TT_1 K_s^2 = \frac{\mu_B^2}{\pi \hbar \gamma_N^2 k_B}$, TT_1 是一个常数, 这就是科林加定则^[20]. 测量 $1/T_1 T$ 可以得到自旋关联的信息.

首先我们来考虑在钠钴氧超导体中掺杂浓度变化和自旋关联的关系^[11]. 图 8 是用核四极共振测量的不同 Na 掺杂量的样品自旋晶格弛豫率 $1/T_1 T$ 随温度的变化. 从图中可以看出两个趋势, 首先, $1/T_1 T$ 的绝对值随着掺杂量 x 的减小而增加; 第二, 对同一样品, $1/T_1 T$ 随着温度的降低而增加, 同时, 掺杂量 x 越小, 曲线变化越陡峭. 这些结果表明, 钠钴氧超导体中 $1/T_1 T$ 随温度而变化, 不符合科林加

定则,存在自旋关联,并且这种关联与超导关系密切.为了辨别自旋关联是铁磁性的还是反铁磁性的,需要探测均匀磁化率 $\chi(q=0)=\chi_0$ 的温度变化.前面我们看到,在 T_c 到 $T=120\text{K}$ 的温度范围内,奈特位移不随温度变化,这就排除了铁磁自旋关联的可能性.如果是铁磁关联,奈特位移将会随温度的降低而增加.因此,钠钴氧超导体中的自旋涨落是反铁磁自旋涨落.

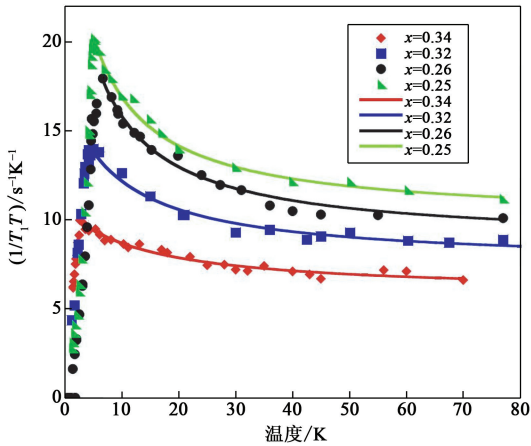


图8 不同 Na 含量的 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 样品 $1/T_1T$ 随温度的变化

下面我们来定量分析这种反铁磁涨落.如果考虑动态磁化率在某个有限波矢 q 处有一个特征峰, $1/T_1T$ 可近似的写作 $\frac{1}{T_1T} = \left(\frac{1}{T_1T}\right)_0 + \left(\frac{1}{T_1T}\right)_{\text{AF}}$, 其中 $(1/T_1T)_0$ 代表 $q \approx 0$ 的贡献, $(1/T_1T)_{\text{AF}}$ 代表反铁磁波矢的贡献.对于二维反铁磁涨落, $(1/T_1T)_{\text{AF}}$ 可以表达成 $(1/T_1T)_{\text{AF}} = C/(T+\theta)$ [21]. 这个模型可以很好地拟合实验数据,拟合的结果画在图9中.从这张图中,可以得到如下的结果:第一,随着钠掺杂量的减少, θ 值逐渐减小,意味着反铁磁自旋关联在增强.这个结果可以用单带模型来解释,结合前面 NQR 频率与掺杂关系的结果,电子是填充在 a_{1g} 轨道上,从 NaCoO_2 到 CoO_2 , Co 离子逐渐从 +3 价(自旋 $s=0$) 变到 +4 价(自旋 $s=1/2$). 第二, $(1/T_1T)_0$ 的值随着钠含量的减少而增加,这归因于费米面处态密度(DOS)的增加,因为 $(1/T_1T)_0 \propto N(E_F)^2$. 这个结果与理论计算一致.密度泛函计算表明,钠钴氧中起主要作用的费米面是空穴型的,随着掺杂量的减少,引入的电子也减少,态密度会增加 [6, 22]. 第三,伴随着钠掺杂量的减少和反铁磁自旋涨落的增强,超导转变温度也在升高,在 $x=0.28$ 处, T_c 达到最大值 4.7K,这说明反铁磁自旋涨落与

超导转变有着密切的关系.

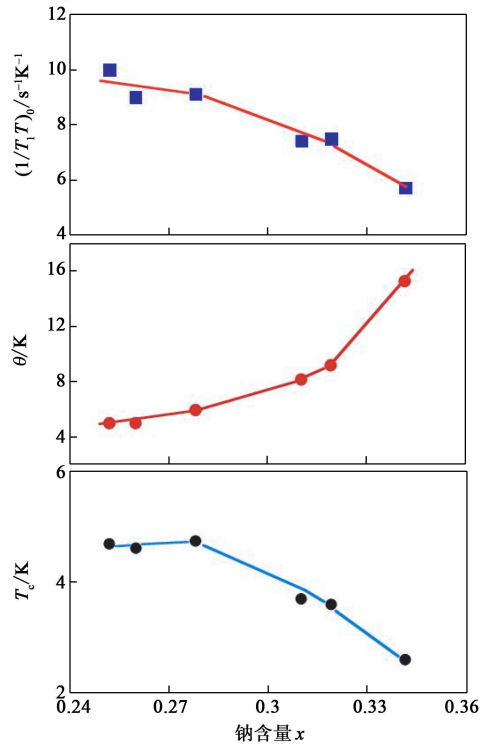


图9 自旋晶格弛豫率用 $1/T_1T = (1/T_1T)_0 + C/(T+\theta)$ 拟合得到的各参量随钠含量的变化以及 T_c 随钠含量的变化

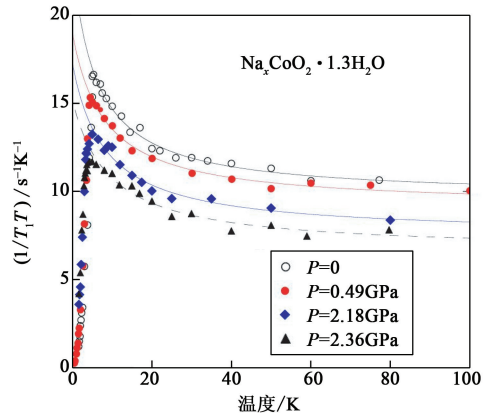


图10 不同压力下, $1/T_1T$ 随温度的变化

压力下钠钴氧超导体的转变温度以及自旋关联的变化和上述结论吻合 [23]. 我们将 $T_c = 4.8\text{K}$ 的多晶 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 样品 (x 约为 0.28) 装在使用油作为传压介质的活塞-圆筒型压力盒中,进行不同压力下的超导抗磁信号测量和 ^{59}Co 核四极共振测量,施加的静水压最大达到 2.36GPa. 磁化率测量结果表明,随着压力的增加,超导转变温度降低,样品显示负的压力系数,平均变化率 $-0.49 \pm 0.09\text{K/GPa}$. 图10展示了 $1/T_1T$ 在不同压力下随温度的变化关系,可以看到,随着压力的增加, $1/T_1T$ 的绝对值在减小,而且 $1/T_1T$ 随温度的变化

也变小了. 参照前面所讲的 $1/T_1 T$ 的分析方法, 用 $1/T_1 T = (1/T_1 T)_0 + C/(T + \theta)$ 做同样的拟合, 得到的结果是: 在 0.49 GPa 以下, 随着压力的增加, θ 值逐渐增大, 说明反铁磁自旋关联在减弱, 同时 $(1/T_1 T)_0$ 值减小, 说明费米面处的态密度也在减少, 这二者都对 T_c 降低有贡献. 同时, 核四极共振频率测量显示, 随压力的增加, 核四极共振频率也在增加, 这与前面掺杂浓度对 NQR 频率的影响类似, 说明压力效应主要是改变 Co 离子 3d 轨道的电荷分布.

图 11 展示了常压下和 0.49 GPa 压力下, 自旋晶格弛豫时间 $1/T_1$ 随温度的变化关系, 可以看到, 不论是常压下还是 0.49 GPa 压力下, 都没有相干峰出现, 在 T_c 以下直到很低的温度 ($0.12T_c$) 内, $1/T_1$ 随温度的变化都服从 T^3 的关系. 这个结果说明 T_c 的降低并没有影响能隙函数的对称性. 能隙函数中存在节点的性质不随钠浓度或压力而改变.

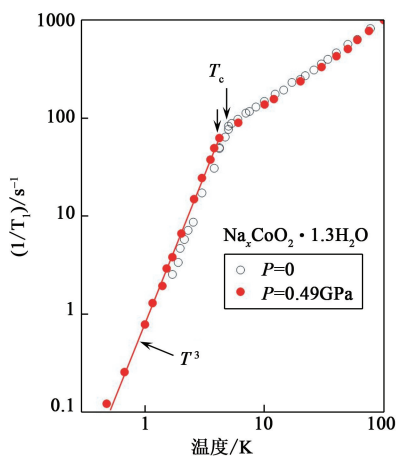


图 11 常压下和 0.49 GPa 压力下, 自旋晶格弛豫时间 $1/T_1$ 随温度的变化关系

6 掺水的效应

钠钴氧超导体只有在掺水之后才表现出超导电性, 而且很容易在空气中脱水从而失去超导电性, 说明层间插入的水在该超导体中起着关键的作用, 这在超导材料中是很罕见的. 为了阐明掺水与超导的关系, 我们对单晶样品 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ($T_c = 4.25\text{K}$, 名义钠含量 $x = 0.42$) 及其母体 Na_xCoO_2 (名义钠含量 $x = 0.42$) 进行了 ^{59}Co NMR 研究, 并作比较^[24].

图 12 展示了两个样品的奈特位移随温度的变化曲线. 结果令人惊讶的是, 掺水与不掺水的样品奈

特位移 K_a 和 K_c 除了超导之后的变化外几乎是重合的. 考虑到自旋磁化率与费米面处的态密度成比例, 那么相同的奈特位移意味着两个样品在 T_c 之上态密度也是相同的. 同时, 如果考虑到态密度对钠掺杂量变化带来的载流子浓度变化很敏感, 上述结果还意味着水的掺入不改变载流子浓度, 这与此前人们的想象是不同的.

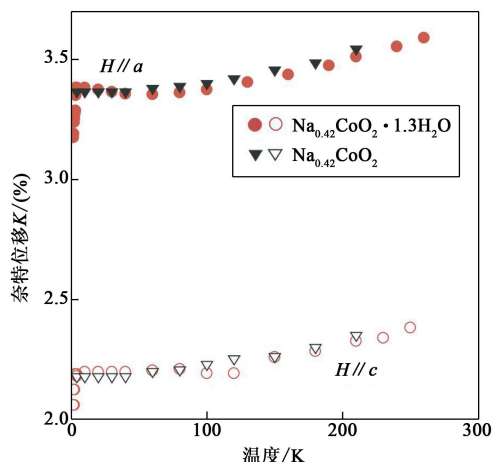


图 12 单晶样品 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ($T_c = 4.25\text{K}$) 及其母体 Na_xCoO_2 的奈特位移随温度的变化曲线

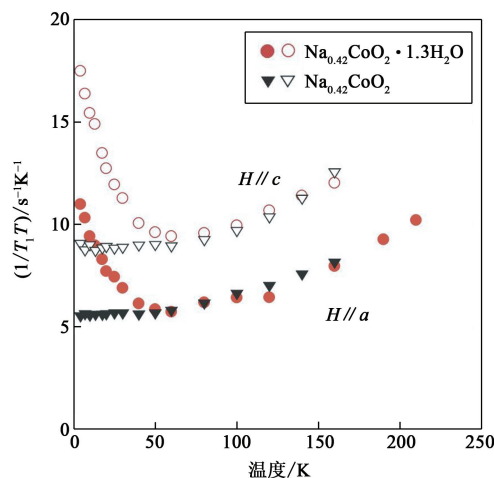


图 13 单晶样品 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ($T_c = 4.25\text{K}$) 及其母体 Na_xCoO_2 自旋晶格弛豫率 $1/T_1 T$ 随温度的变化关系

图 13 是掺水和不掺水两个样品自旋晶格弛豫率 $1/T_1 T$ 随温度的变化关系. 结果显示, 在 60 K 以上, 两个样品的 $1/T_1 T$ 相同, 都随着温度的降低而减小, 而在 60 K 以下, 两个样品表现出不同的性质, 对于不掺水的样品, $1/T_1 T$ 不随温度变化, 是一个常数. 我们把科林加定则改写一下, 加上一个比例系数 S ,

$$TT_1 K_s^2 = S \frac{\mu_B^2}{\pi \hbar \gamma_N^2 k_B}$$

对于金属来说, $S=1$; 而对于不

掺水的 Na_xCoO_2 , 我们得到的值是 $S=0.65\pm 0.3$, 接近普通金属 Pb 或 Be 的值. 这说明不掺水的 Na_xCoO_2 是一个电子弱关联的金属. 对于掺水的样品, $1/T_1 T$ 随温度降低而增加, 说明材料中有很强的反铁磁自旋关联. 以上的实验结果说明, 掺水除了增强材料的二维性质以外, 主要的作用是带来了反铁磁自旋涨落, 而这是超导发生所必需的. 笔者推测, 任何分子或原子, 只要能够进入夹层, 都能导致超导. 不过, 到目前为止, 还没有发现能取代水分子的分子或原子. 可能是因为水分子的氢键起了无法替代的作用.

7 结论

NMR/NQR 研究结果显示, $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 可视为电子自旋为 $1/2$ 的中等关联体系. 增加钠含量引入电子到能量最低的 a_{1g} 轨道. 不论钠含量和超导转变温度是多少, 钠钴氧超导样品的自旋晶格弛豫率 $1/T_1$ 在 T_c 之下都没有出现相干峰; 在低温下, $1/T_1$ 随温度呈 T^3 的变化关系, 这表明波函数存在节点, 钠钴氧不是 s 波超导体. 测量奈特位移可以得到电子配对状态的信息, 测量结果显示, 在 T_c 以下, 自旋磁化率在 a 方向和 c 方向都随温度减小, 这意味着库珀对是自旋单重态. 以上结果说明, 钠钴氧超导体的超导对称性与 d 波 ($d_{x^2-y^2}$ 或 d_{xy}) 吻合.

$1/T_1 T$ 的测量结果表明, 在正常态, $1/T_1 T$ 不服从科林加定则, 这个值随温度降低而增加, 电子自旋之间存在反铁磁关联. 这个反铁磁涨落随钠含量的减少而增强, 随压力的增强而减小, 在临界温度最高的 $x=0.26$ 的样品中达到最强. 这说明超导的发生与反铁磁涨落有密切的关系. 通过对掺水和不掺水的钠钴氧样品进行对比研究, 以及对母体 CoO_2 的研究, 发现钠夹层和水的作用是除了增强材料的二维性质以外, 主要是增强了自旋之间的反铁磁关联, 最终导致超导.

虽然钠钴氧超导体的超导转变温度并不高, 但是它与铜氧化物的相似性以及丰富的相图内容仍然十分吸引人. 钠钴氧超导的谜底的揭开, 为强关联电子研究领域增添了光彩.

致谢 本文介绍的内容是郑国庆研究组, 朱经武教授研究组(美国休斯敦大学), 以及林成天教授研究

组(德国马普研究所)合作研究的结果. 笔者感谢参与本项目研究的所有人士.

参考文献

- [1] Takada K, Sakurai H, Takayama-Muromachi E *et al.* Nature, 2003, 422(6927): 53
- [2] Ong N P, Cava R J. Science, 2004, 305(5680): 52
- [3] Chou F C, Cho J H, Lee Y S. Phys. Rev. B, 2004, 70(14): 144526
- [4] Wang Y Y, Rogado N S, Cava R J *et al.* Nature, 2003, 423(6938): 425
- [5] 方李莉. 中国陶瓷. 北京: 五洲传播出版社, 2005
- [6] Zou L J, Wang J L, Zeng Z. Phys. Rev. B, 2004, 69(13): 132505
- [7] Lee K W, Kunes J, Pickett W E. Phys. Rev. B, 2004, 70(4): 045104
- [8] Baskaran G. Phys. Rev. Lett., 2003, 91(9): 097003
- [9] Wang Q H, Lee D H, Lee P A. Phys. Rev. B, 2004, 69(9): 092504
- [10] Kawasaki S, Motohashi T, Shimada K *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79(22): 220514
- [11] Zheng G Q, Matano K, Meng R L *et al.* Phys: Condensed Matter, 2006, 18(5): L63; Fujimoto T, Zheng G Q, Kitaoka Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2004, 92(4): 047004
- [12] Tanaka A, Hu X. Phys. Rev. Lett., 2003, 91(25): 257006
- [13] Motrunich O I, Lee P A. Phys. Rev. B, 2004, 70(2): 024514
- [14] Liu B, Liang Y, Feng S P *et al.* Communications in Theoretical Physics, 2005, 43(6): 1127
- [15] Kuroki K, Onari S, Tanaka Y *et al.* Phys. Rev. B, 2006, 73(18): 184503
- [16] Zheng G Q, Matano K, Chen D P *et al.* Phys. Rev. B, 2006, 73(18): 180503
- [17] Zhou S, Wang Z, Phys. Rev. Lett., 2008, 100(21): 217002
- [18] Korshunov M M, Eremin I. Phys. Rev. B, 2008, 77(6): 064510
- [19] Moriya T. J. Phys. Soc. Jpn., 1963, 18(4): 516
- [20] Korringa J. Physica, 1950, 16(7-8): 601
- [21] Moriya T, Takahashi Y, Ueda K. J. Phys. Soc. Jpn., 1990, 59(8): 2905
- [22] Zhang P H, Luo W D, Crespi V H *et al.* Phys. Rev. B, 2004, 70(8): 085108
- [23] Kusano E, Kawasaki S, Matano K *et al.* Phys. Rev. B, 2007, 76(10): 100506
- [24] Matano K, Lin C T, Zheng G Q. Europhysics Letters, 2008, 84(5): 57010